

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-129257

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月11日

C 07 C 87/28
85/12

6785-4H
6785-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ベンジルアミンの製造法

⑯ 特 願 昭60-269412

⑰ 出 願 昭60(1985)12月2日

⑱ 発 明 者 平 子 慶 之 大竹市玖波6丁目8番2号

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 越 場 隆

明 細 書

1. 発明の名称

ベンジルアミンの製造法

2. 特許請求の範囲

アンモニアの共存下で、ベンゾニトリルを接触水素添加せしめることを特徴とするベンジルアミンの製造法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ベンゾニトリルを接触水素添加し、収率よくベンジルアミンを製造する方法に関する。

ベンジルアミンは、工業原料として有用な化合物であり、医薬・染料・界面活性剤・化学薬品等多方面にわたって使用されている。

<従来技術及び問題点>

従来、ベンゾニトリルを接触水素添加してベンジルアミンを合成する方法は公知である。例えば、特開昭51-101930ではベンゾニトリルと水素を連続的に触媒床上で交流

接触させ、ベンジルアミンを得ているが、この場合同時に副生物としてジベンジルアミンが生成している。

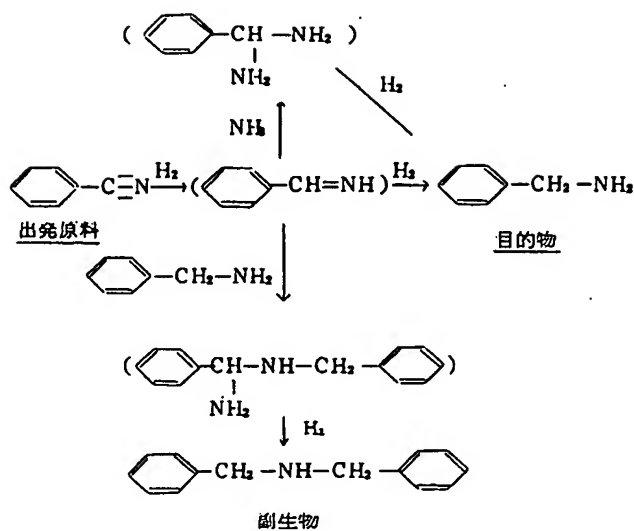
又、米国特許4254059ではルテニウム-ホスフィン錯体触媒を用いてベンゾニトリルを水素添加しているが、この場合ルテニウムは貴金属の一種であり、同触媒はかなり高価なものになり、経済的とは決して言えない。

<問題点を解決するための手段>

そこで、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、発明を完成するに至った。即ち、本発明はアンモニアの共存下で、ベンゾニトリルを接触水素添加せしめることを特徴とするベンジルアミンの製造法である。

ところで、該反応機構は第1図の通り、出発原料が広範囲の触媒によって接触的に還元され、各中間体を経て目的物あるいは副生物に到るものと推察される。

第 1 図



以下に本発明をより詳しく説明する。本発明において原料に用いるベンゾニトリルは一般的に工業原料として容易に入手可能であり、特別の精製等を要しない。

アンモニアの添加量はベンゾニトリルに対して

このようにして得られた反応粗液は通常、触媒を尹別した後、アンモニア-メタノールを常圧で留去させる。留去したアンモニアはスクラバーにて冷却されたメタノールに吸収され、反応系へリサイクルされる。一方、脱溶媒後の粗ベンジルアミンは、一般に用いられる蒸留設備によって容易に精製される。

<発明の効果>

本発明の方法によれば、前記した従来技術の欠点を排除し、例えばラネーニッケルあるいはラネーコバルトの如き安価な触媒が使用でき、ジベンジルアミンの副生を抑制する等、しかも収率よく、容易に目的物を得ることができる。

<実施例>

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1.

1 l の電磁攪拌式オートクレーブを使用して、ベンゾニトリル 110 g を、アンモニア性メタノール（アンモニア濃度 12.9 wt%）

0.2 ~ 2.0 モル倍、好ましくは 0.5 ~ 1.5 モル倍の範囲で使用される。同数値より少ないとジベンジルアミンの副生率が増加し、それより多いと反応後のアンモニア回収工程でのアンモニアロスが増加するので不都合である。

触媒は、一般的な水素添加用触媒のうち、安価なラネーニッケルあるいはラネーコバルトが好適に使用される。その使用量はベンゾニトリルに対して 2 ~ 12 wt%、好ましくは 5 ~ 10 wt% の範囲である。

又、通常、反応溶媒として非還元性の極性溶媒、例えば、水、メタノール、エタノール等が利用され、その使用量はベンゾニトリルに対して、1.0 ~ 5.0 重量倍の範囲から選ばれる。

本発明における反応温度は 50 ~ 150 °C の範囲で実施可能であるが、反応速度等を考慮すれば 80 ~ 120 °C の範囲が望ましい。又、反応圧力（水素分圧）は 50 ~ 150 kg/cm² G の範囲なら任意であるが、反応装置の設計上の問題点及び該反応性等^(から) 80 ~ 120 kg/cm² G の範囲が好ましい。

28.7 g に溶解し（アンモニア/出発原料 = 2.06 モル倍）、ラネーニッケル触媒 10 g を添加した後、反応温度 100 °C に加熱し、水素圧力 100 kg/cm² G で反応させた。

結果、2 時間後の反応粗液のガスクロマトグラフ分析^{注1)}によると、ベンゾニトリルは完全に消失し、生成物としてはベンジルアミン 92.9%、ジベンジルアミン 1.78%、その他 5.32% であった。

注 1) 数値はメタノールを除いた百分率を表わす。以下同じ。

次いで、20 段の多孔板塔を使用して、触媒を尹別した反応粗液 350 g を常圧で脱メタノール（脱アンモニア）した後、得られた缶液を、100 Torr の減圧下、還流比 5 で精溜し、ベンジルアミン 105 g を得た（主留分 108 ~ 114 °C / 100 Torr）（純度 99.2%）。全収率は 91.9% であった。

比較例

実施例 1 と同じ条件でアンモニアを添加せず

に反応を行なった。

結果、2時間後の反応粗液のガスクロマトグラフ分析^(正)ベンジルアミン61.1%、ジベンジルアミン20.4%であった(ベンゾニトリル転化率99.2%)。

実施例2

触媒濃度(対出発原料)を5.0w%及びアンモニア/出発原料を第1表に示した数値に変更し、実施例1と同じ条件で反応を行なった。

結果、2時間後の反応粗液のガスクロマトグラフ分析は第1表の通り。

第1表

	(モル倍率) アンモニア/ 出発原料	(組 成)	
		ベンジルアミン	ジベンジルアミン
比較例	0	61.1%	20.4%
実施例2	0.6	94.2	3.48
	1.0	95.4	2.48
	1.5	96.8	1.30

実施例3

触媒をラネーコバルト10gに変更し、実施例1と同じ条件で反応を行なった。

結果、2時間後の反応粗液のガスクロマトグラフ分析ではベンジルアミン92.7%、ジベンジルアミン2.26%であった(ベンゾニトリル転化率100%)。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

代 理 人

弁理士 越 場 隆

¹⁹ THE PATENT OFFICE OF JAPAN (JP)
¹² OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS (A)

¹¹ Disclosure Number

~~62-129257~~

⁵¹ Int. Cl⁴

Identification
Symbols

Intra-Agency File
Nos.

C 07 C 87/28
85/12

6785-4H

6785-4H

⁴³ Date of Disclosure June 11, 1987

Number of Inventions
Request for Examination

One
Not requested
(total 3 pages)

⁵⁴ Title Production of benzylamine

²¹ Application Number

60-269412

²² Filing Date

December 2, 1985

⁷² Inventors

Hirako Yoshiyuki
8-2 6 chome Kuba Ootake-shi

⁷¹ Applicant

Daicel Chemical Industries, Ltd.
1 Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka

⁷⁴ Agent

Attorney Koshiba Takashi
Specification

1. Title of Invention

Production of benzylamine

2. Scope of Patent Claim

A method of producing benzylamine in which benzonitrile is subjected to contact hydrogenation in the presence of ammonia.

3. Detailed Description of the Invention

<Field of Industrial Utilization>

The present invention relates to a method of efficiently producing benzylamine through contact hydrogenation of benzonitrile.

Benzylamine, a compound that is useful as an industrial starting material, is used in many fields, including medicine-dyes-surfactants-chemicals and the like.

<Related Art and Problems>

Conventional methods of synthesizing benzylamine through contact hydrogenation of benzonitrile are known. For example, the method presented in Japanese Kokai Publication Sho-51-101930 produces benzylamine through continuous countercurrent contact of benzonitrile with hydrogen on a catalytic bed, but dibenzylamine is produced as a by-product in this case.

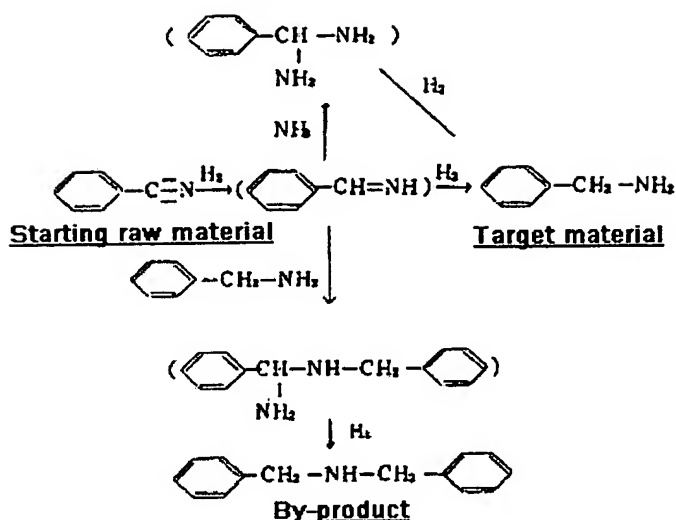
In addition, the method presented in U.S. Patent No. 4,254,059 hydrogenates benzonitrile by using a ~~ruthenium-phosphine complex catalyst, but ruthenium is a precious metal, which makes an expensive catalyst and an uneconomical process.~~

<Means of Solving the Problems>

The inventors have completed thorough research, the results of which have culminated in the present invention. Specifically, the present invention concerns a method of producing benzylamine in which benzonitrile is subjected to contact hydrogenation in the presence of ammonia.

Incidentally, in the reaction mechanism, as shown in Figure 1, the starting material is surmised to be catalytically reduced by contact over a broad range, and the target material or by-product is created via each intermediate.

Figure 1



The present invention is explained in detail below. The benzonitrile used as the starting material in the present invention is readily available as a common industrial starting material that requires no special processing.

The amount of ammonia that is added is in the range of 0.2 to 2.0 times, preferably 0.5 to 1.5 times based on the benzonitrile. Use of a lesser amount results in an increase of the rate of formation of benzylamine by-product, while use of a great amount is disadvantageous since that increases the ammonia loss in the step of ammonia recovery following the reaction.

Raney nickel or Raney cobalt, ~~inexpensive catalysts~~, are ideally used as the catalyst. The amount uses should be in the range of 2 to 12 wt%, preferably 5 to 10 wt%, based on the benzonitrile.

Furthermore, non-reducing polar solvents such as water, methanol or ethanol would be used as the reaction solvent, and the amount used should be in the range of 1.0 to 5.0 weight parts of benzonitrile.

The reaction temperature in the present invention could be in the range of 50 to 150°C, but a range of 80 to 120°C would be preferable when factors such as the reaction rate are taken into consideration. Furthermore, the reaction pressure (hydrogen partial pressure) could be in the range of 50 to 150 kg/cm², but a range of 80 to 120 kg/cm² is preferred in consideration of the reaction performance and problems associated with design of the reaction equipment.

The catalyst is first filtered off from the crude reaction mixture obtained in this manner, after which ammonia-methanol is removed at atmospheric pressure. The ammonia that had been removed is absorbed in the methanol that is removed via scrubber, and it is recycled into the reaction system.

On the other hand, crude benzylamine following desolvation is easily refined by distillation equipment that is commonly available.

<Effects of Invention>

The method of the present invention eliminates aforementioned defects of conventional technology. It permits the use of inexpensive catalysts such as Raney nickel or Raney cobalt, suppresses the development of benzylamine by-products, and permits the ready, efficient production of the target product.

<Working examples>

The present invention is explained concretely below through working examples and comparative examples.

Working Example 1

In a one liter autoclave fitted with an electromagnetic stirrer were dissolved 110 g of benzonitrile and 287 g of ammoniacal methanol (12.9 wt% ammonia concentration) (ammonia/starting material = 2.06 times), followed by the addition of 10 g of Raney nickel catalyst, heating to a reaction temperature of 100°C, and reaction at hydrogen pressure of 100 kg/cm²G.

The results, according to gas chromatographic analysis [Note 1] of the crude reaction mixture after two hours revealed that benzonitrile had completely vanished. The product was 92.9% benzylamine, 1.78% dibenzylamine, and 5.32% miscellaneous.

[Note 1] The figures represent percentages excluding methanol. The same hereinafter.

Next, methanol was removed at atmospheric pressure (deammoniation) from 350 g of crude reaction from which the catalyst had been filtered off using a 20-stage perforated plate tower, and the resulting solution was refined under vacuum at 100 Torr, reflux ratio of 5 to obtain 105 g of benzylamine. (main fraction 108 to 114°C/100 Torr) (99.2% purity). The total yield was 91.9%.

Comparative Example

A reaction was carried out under the same conditions as in Working Example 1 except that ammonia was not added.

The results, according to gas chromatographic analysis of the crude reaction mixture after two hours, revealed the product to comprise 61.6% benzylamine and 20.4% dibenzylamine (benzonitrile conversion rate of 99.2%).

Working Example 2

A reaction was carried out under the same conditions as in Working Example 1 except that the catalyst concentration (relative to starting material) was 5.0 wt% and the ammonia/starting material figures were modified as presented in Table 1.

The results, according to gas chromatographic analysis of the crude reaction mixture after two hours, are presented in Table 1.

Table 1

	(molar ratio) ammonia/starting material	(Composition) benzylamine	Dibenzylamine
Comparative example	0	61.1%	20.4%
Working Example 2	0.6	94.2	3.48
	1.0	95.4	2.48
Working Example 3	1.5	96.8	1.30

A reaction was carried out under the same conditions as in Working Example 1 except that the catalyst had been replaced with 10 g of Raney cobalt.

The results, according to gas chromatographic analysis of the crude reaction mixture after two hours, revealed the product to comprise 92.7% benzylamine and 2.26% dibenzylamine (benzonitrile conversion rate of 100%).

Patent Applicant
Daicel Chemical Industries, Ltd.

Representative
Attorney Koshiba Takashi